

Natrium-triäthoxy-aluminiumhydrid  
als Reduktionsmittel  
Ein neuer Weg zu aromatischen Aldehyden

Inauguraldissertation  
der Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen  
zur  
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

RUDOLF SCHRÖDEL  
aus Hüttenbach, Kreis Lauf

Verlag Chemie, GmbH., Weinheim / Bergstr.

1957

Als Dissertation genehmigt  
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität Erlangen

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Februar 1957  
Dekan: Universitätsprofessor Dr. Th. Schneider  
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse  
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. O. Dann

Sonderdruck aus: Liebigs Annalen der Chemie  
Band 607, 24—35, Jahrgang 1957

SONDERDRUCK AUS  
JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE

---

NATRIUMTRIÄTHOXY-ALUMINIUMHYDRID,  
EIN NEUES REDUKTIONSMITTEL IN DER ORGANISCHEN CHEMIE

VON GERHARD HESSE und RUDOLF SCHRÖDEL

*Herrn Geheimrat H. Wieland zum 80. Geburtstag*

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

Liebigs Ann. Chem. 607, 24-35 (1957)



# NATRIUMTRIÄTHOXY-ALUMINIUMHYDRID, EIN NEUES REDUKTIONSMITTEL IN DER ORGANISCHEN CHEMIE

von GERHARD HESSE und RUDOLF SCHRÖDEL\*

*Herrn Geheimrat H. Wieland zum 80. Geburtstag*

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

Eingegangen am 28. Februar 1957

Der in Äthern lösliche Komplex aus Natriumhydrid und Aluminiumäthylat,  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{H}]$ , ist ein gutes Reduktionsmittel für organische Verbindungen mit polaren Mehrfachbindungen. Er reagiert etwas milder als Lithiumalanat. Ein präparativer Fortschritt ergibt sich bei der Reduktion von aromatischen Nitrilen zu Aldehyden (Ausbeuten bis zu 95% d. Th.).

Im Laufe von Versuchen, einige Alkoxyde als Katalysatoren bei Hydridreduktionen zu verwenden, ergaben sich Anzeichen dafür, daß der für das Hydrid bestimmte Komplexbildner am Reduktionsprodukt gebunden bleiben oder auf dieses übergehen kann. Dies gab unserer Untersuchung ein neues Ziel; es war reizvoll zu versuchen, auf solche Weise labile Zwischenprodukte bei mehrstufigen Reduktionen festzuhalten und dadurch zum Endprodukt der Umsetzung zu machen. Ein Fall, bei dem dieses Bedürfnis mehrfach empfunden wurde, ist die Reduktion der Nitrile zu Aldehyden<sup>1)</sup>.

Sie führt zweifellos über die Stufe des Aldimins. Diese ist aber selten zu fassen. Gewöhnlich wird es gleich zum primären Amin weiterreduziert. Oft addiert das Imin ein zweites Molekül des Nitrils und man erhält dimere Produkte. Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, benutzte L. FRIEDMANN<sup>2)</sup> *Lithiumalanat* bei sehr tiefen Temperaturen ( $-50^\circ$ ). Er hatte damit auch gewisse Erfolge bei einigen speziellen Aldehyden<sup>3)</sup>, aber das Verfahren scheint weder leicht reproduzierbar noch verallgemeinerungsfähig zu sein; bemerkenswerterweise ist kein einziger aromatischer Aldehyd auf diese Weise erhalten worden. Aus eingehenden Versuchen am  $\beta$ -Jonylidenacetonitril<sup>4)</sup> geht hervor, worin die Schwierigkeiten des FRIEDMANNSchen Verfahrens liegen: entweder bleibt viel Nitril übrig oder man erhält in der Hauptsache das Amin; bei der Aufarbeitung bildet sich aus Amin und Aldehyd noch teilweise die Schiffsche Base. — Benzonitril konnte mit *Natriumalanat* zu Benzaldehyd (70% d. Th.) reduziert werden<sup>5)</sup>.

\*) Dissertation R. SCHRÖDEL, Univ. Erlangen 1957.

1) H. RUPE und W. BRENTANO, *Helv. chim. Acta* **19**, 588 (1936); H. PLIENINGER und G. WERST, *Angew. Chem.* **67**, 156 (1955); *Chem. Ber.* **88**, 1956 (1955); HOUBEN-WEYL-MÜLLER, *Methoden der organischen Chemie* 7/1, S. 299, G. Thieme, Stuttgart 1954.

2) L. FRIEDMANN, Abstracts of Papers 116th Amer. Chem. Soc. Meeting, 5 M (1949).

3) vgl. W. G. BROWN, *Org. Reactions* **6**, 469 (1951).

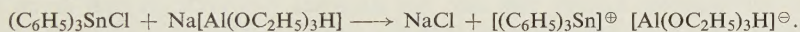
4) H. O. HUISMAN, A. SMIT, S. VROMEN und L. G. M. FISSCHER, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **71**, 899 (1952); Dtsch. Bundes-Pat. 857952 v. 13. 7. 1950 der N. V. PHILIPS Gloeilampenfabrieken (H. O. HUISMAN) [C. **1954**, 2449].

5) A. E. FINHOLT, E. C. JACOBSON, A. E. OGARD und P. THOMPSON, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 4163 (1955).

Bei diesen Reaktionen ist der Komplexbildner  $\text{AlH}_3$  selbst an der Reduktion beteiligt<sup>6)</sup>; er steht also nicht mehr zur Stabilisierung der Iminstufe zur Verfügung. Bei den Borsäureestern, deren Hydridkomplexe ebenfalls gute Reduktionsmittel sind<sup>7)</sup>, ist es unwahrscheinlich, daß sie bei der Umsetzung verbraucht werden. Die Literatur läßt aber erkennen, daß die Nitrilgruppe durch diese Reduktionsmittel kaum angegriffen wird. Nun sind die komplexen Alkalihydride des Aluminiums stärkere Reduktionsmittel als die entsprechenden Borverbindungen; die gleiche Abstufung ist daher auch bei den Alkoxoverbindungen zu erwarten. Reduktionsversuche mit Hydridkomplexen der Aluminiumalkoholate lagen noch nicht vor, und deshalb schien es uns notwendig, sie auf etwas breiterer Basis in Angriff zu nehmen.

#### NATRIUMTRIÄTHOXY-ALUMINIUMHYDRID

O. SCHMITZ-DUMONT<sup>8)</sup> fand, daß sich monomeres Aluminiumäthylat an Natriumhydrid anlagern läßt. Dabei bildet sich ein Komplex  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{H}]$ , der in Äthern löslich ist. In Diäthyläther findet man selbst nach Zusatz von Pyridin keine Ionenleitfähigkeit; er kann also nicht merkbar dissoziiert sein. Trotzdem ist der Austausch des Natriumions gegen gewisse kationische Gruppen möglich, z. B. bei der doppelten Umsetzung



Sein Krypto-Anion kann man als *ein durch Komplexbildung mit Aluminiumalkoholat stabilisiertes Hydrid-Ion* auffassen. Man konnte hoffen, daß es sich an polare Doppelbindungen addieren ließe.

Von den beiden Formen des *Aluminiumäthylats*<sup>9)</sup> ist *nur die monomere  $\alpha$ -Form* imstande, Natriumhydrid anzulagern. Destilliertes Äthylat besteht zu  $1/3$  bis  $2/3$  aus der tetrameren Form und muß vorher durch mehrstündiges Erhitzen auf  $275^\circ$  depolymerisiert werden. Dabei zerfällt es leicht in Aluminiumoxyd und Diäthyläther. Diese Spaltung tritt durch unkontrollierbare katalytische Einflüsse oft auch schon bei tieferer Temperatur ein; daher ist diese Stufe verlustreich und wegen des hohen Ätherdampfdruckes auch nicht ungefährlich. Vorwiegend monomeres Aluminiumäthylat erhält man nach einer Notiz von H. WISLICHENUS und L. KAUFMANN<sup>10)</sup> beim Auflösen von angeätztem Aluminium in absol. Alkohol, der zugleich Lösungsmittel ist. Aber die Abtrennung des zum Ätzen benutzten Quecksilbers, des nicht umgesetzten Aluminiums und anderer Verunreinigungen gelingt wieder nur durch Destillation des

6) L. H. AMUNDSEN und L. S. NELSON, J. Amer. chem. Soc. **73**, 243 (1951); L. M. SOFFER und M. KATZ, ebenda **78**, 1705 (1956).

7) H. C. BROWN, H. I. SCHLESINGER, I. SHEFT und D. M. RITTER, J. Amer. chem. Soc. **75**, 192 (1953); H. C. BROWN und E. J. MEAD, ebenda **75**, 6263 (1953).

8) O. SCHMITZ-DUMONT und V. HABERNICKEL, Naturwissenschaften **39**, 20 (1952). Wir danken den Autoren für die Mitteilung ihrer Herstellungsverfahren.

9) H. ADKINS, J. Amer. chem. Soc. **44**, 2178 (1922); W. C. CHILD und H. ADKINS, ebenda **45**, 3013 (1923).

10) H. WISLICHENUS und L. KAUFMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 1323 (1895).

Äthylats. Wir konnten das Problem befriedigend lösen, als wir überschüssiges *Aluminium in Xylol*<sup>11)</sup> mit *Äthanol* zur Umsetzung brachten. Dies hat den weiteren Vorteil, daß monomeres Aluminiumäthylat in diesem Medium sehr gut löslich ist (55 g/100 ccm bei Raumtemperatur), das Polymere etwa hundertmal weniger. Es kann daher zusammen mit nicht umgesetztem Metall und dem aus der Aktivierung stammenden Quecksilber leicht abgetrennt werden. Schwierigkeiten beim Anspringen der Reaktion konnten mit einer geeigneten „Zündmischung“ behoben werden. Nach dem Abdestillieren des Xylols i. Vak. hinterbleibt eine zähflüssige Masse, die nach einigen Tagen erstarrt (Ausbeute im Durchschnitt 92 %).

Dieses Äthylat setzt sich in Tetrahydrofuran mit *Natriumhydrid* bei 70–90° glatt zu einer Lösung der Komplexverbindung um (95 % d. Th.). Der Zusatz von Lithiumalanat<sup>8)</sup> ist dabei nicht nötig. Man muß aber streng darauf achten, daß der verwendete Autoklav keine Reste von Hydrierungskatalysatoren enthält, die den Komplex katalytisch zersetzen<sup>12)</sup>.

Die Anwendung von Druck kann umgangen werden, wenn unter gereinigtem Stickstoff in siedendem Tetrahydrofuran gearbeitet wird; die Ausbeute ist dann aber geringer (70–80 %).

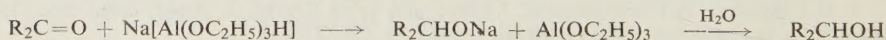
Aus der filtrierten Lösung läßt sich der Komplex  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{H}]$  durch Eindampfen als farbloses, mikrokristallines Pulver erhalten; meist ist er jedoch leicht grau gefärbt und enthält nach der Analyse geringe Mengen von Nebenprodukten [wahrscheinlich  $\text{NaAl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  und  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$ ]. Wasser und alle hydroxylhaltigen Lösungsmittel zersetzen ihn rasch; dabei werden aus 1 g 120.3 ccm Wasserstoff entbunden. Der Komplex und seine Lösungen sind auch luftempfindlich.

Für die im folgenden beschriebenen Reduktionen verwendet man unmittelbar die durch Zentrifugieren gereinigte *Lösung in Tetrahydrofuran* (THF). Unter Luftabschluß hält sie sich mehrere Wochen, wenn auch der Wasserstofftiter langsam zurückgeht.

Lösungen, die mit nicht genügend gereinigtem Lösungsmittel hergestellt wurden, Feuchtigkeit angezogen haben oder katalytisch aktive Metallsuren enthalten, zersetzen sich oft in wenigen Tagen. Es ist daher zweckmäßig, unmittelbar vor der Verwendung den aktiven Wasserstoff zu bestimmen. Für präparative Zwecke reicht es oft aus, die hydrolytisch gebildete Natronlauge zu titrieren. Die Reaktionsansätze prüft man mit dem GILMAN-SCHULZE-Test<sup>13)</sup> qualitativ auf überschüssiges Reduktionsmittel.

#### DIE REDUKTIONSWIRKUNGEN

*Carbonylverbindungen* werden nach der Gleichung



<sup>11)</sup> vgl. TH. BERSIN, Angew. Chem. **53**, 266 (1940).

<sup>12)</sup> vgl. E. WIBERG, R. BAUER, M. SCHMIDT und R. USÓN, Z. Naturforsch. **6b**, 393 (1951).

<sup>13)</sup> H. GILMAN und T. N. GOREAU, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2939 (1951); R. F. NYSTROM und W. G. BROWN, ebenda **70**, 3738 (1948).

zu Alkoholen reduziert. Es wird ein Überschuß von 10–20% über die erforderliche Menge von 1 Mol angewandt. Die Reaktion ist langsamer als mit Lithiumalanat; sie erfordert höhere Temperatur und längere Zeit. Im allgemeinen wurde bei der Siedetemperatur des verwendeten Äthers gearbeitet. Die Umsetzung erfolgt ohne Abscheidung eines Reaktionsproduktes. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf den in Substanz isolierten Alkohol; außerdem wurde die nicht umgesetzte Carbonylverbindung als Dinitrophenylhydrazon bestimmt.

| Carbonylverbindung | Lösungsmittel | Temp. | Zeit    | Reaktionsprodukt | Ausbeute |
|--------------------|---------------|-------|---------|------------------|----------|
| Benzaldehyd        | Äther         | 30°   | 4 Stdn. | Benzylalkohol    | 58%      |
| Benzaldehyd        | THF           | 65°   | 4 Stdn. | Benzylalkohol    | 80%      |
| Propionaldehyd     | Äther         | 30°   | 6 Stdn. | Propanol         | 75%      |
| Acetophenon        | Äther         | 30°   | 8 Stdn. | Phenyläthanol    | 52%      |
| Acetophenon        | THF           | 65°   | 5 Stdn. | Phenyläthanol    | 77%      |
| Benzophenon        | Äther         | 30°   | 4 Stdn. | Benzhydrol       | 78%      |

Die Ausbeuten bleiben hinter den mit Lithiumalanat erhältlichen etwas zurück.

Säurechloride brauchen 2 Mol Reduktionsmittel, entsprechend der Umsatzgleichung



Auch hier wurde ein Überschuß von 10–20% verwendet. Die Reduktion erfolgt sehr leicht und gibt gute Ausbeuten. Bemerkenswert ist, daß Zimtsäurechlorid an der Doppelbindung *nicht* hydriert wird, da Lithiumalanat solche Doppelbindungen angreift<sup>14)</sup>.

| Säurechlorid       | Lösungsmittel | Temp. | Zeit    | Reaktionsprodukt | Ausbeute |
|--------------------|---------------|-------|---------|------------------|----------|
| Benzoylchlorid     | THF           | 65°   | 4 Stdn. | Benzylalkohol    | 87%      |
| Benzoylchlorid     | THF           | –50°  | 2 Stdn. | Benzylalkohol    | 80%      |
| Zimtsäurechlorid   | THF           | 65°   | 4 Stdn. | Zimtalkohol      | 76%      |
| Buttersäurechlorid | THF           | 65°   | 2 Stdn. | Butanol          | 85%      |

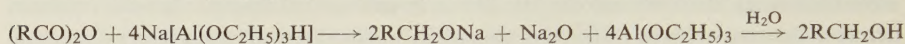
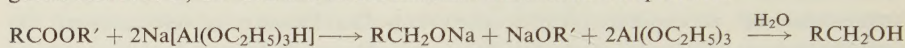
Es war naheliegend, diese Reaktion auf der Aldehydstufe festzuhalten. Dazu wurde bei –50° gearbeitet und das Reduktionsmittel langsam in die vorgelegte Lösung des Säurechlorids in THF eingetropt, so daß es stets im Unterschuß blieb. Trotzdem wurde viel Alkohol (80%) erhalten und Aldehyd konnte nur spurenweise nachgewiesen werden. Hierin zeigt sich die stärkere Reduktionswirkung des Aluminiumkomplexes im Vergleich mit der analogen Borverbindung, die nach diesem Verfahren Aldehyde mit 25–40% Ausbeute gibt<sup>15)</sup>. Nach Abschluß unserer Versuche wurde bekannt, daß bei einer Vergrößerung der organischen Reste im Molekül diese partielle Reduktion möglich ist;  $\text{Li}[\text{Al}(\text{O-tert.-C}_4\text{H}_9)_3\text{H}]$  gibt Aldehyde aus Säurechloriden mit guten Ausbeuten<sup>16)</sup>.

<sup>14)</sup> F. A. HOCHSTEIN und W. G. BROWN, J. Amer. chem. Soc. **70**, 3484 (1948).

<sup>15)</sup> H. C. BROWN und E. J. MEAD, J. Amer. chem. Soc. **75**, 6263 (1953).

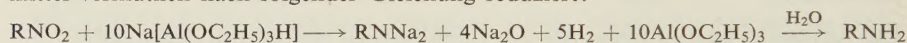
<sup>16)</sup> H. C. BROWN und R. F. McFARLIN, J. Amer. chem. Soc. **78**, 252 (1956).

*Ester* und *Anhydride* werden mit 2 bzw. 4 Mol  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{H}]$  glatt reduziert. Die stark exotherme Reaktion verläuft ohne Ausscheidung eines Niederschlags mit guten Ausbeuten, die den mit Lithiumalanat erhaltenen entsprechen.



| Ester bzw. Anhydrid    | Lösungs-<br>mittel | Temp. | Zeit   | Reaktionsprodukt   | Ausbeute |
|------------------------|--------------------|-------|--------|--------------------|----------|
| Buttersäureäthylester  | THF                | 30°   | 4 Std. | Butanol            | 80 %     |
| Stearinsäureäthylester | THF                | 30°   | 4 Std. | 1-Oktadecylalkohol | 91 %     |
| Benzoessäureäthylester | THF                | 65°   | 3 Std. | Benzylalkohol      | 76 %     |
| Benzoessäureanhydrid   | THF                | 65°   | 4 Std. | Benzylalkohol      | 79 %     |

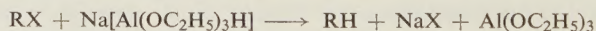
*Aliphatische Nitroverbindungen* werden unter Verbrauch von 10 Mol Reduktionsmittel vermutlich nach folgender Gleichung reduziert:



Die Reaktion verläuft stürmisch unter Wasserstoffentwicklung zu den primären Aminen; während der Umsetzung entsteht eine farblose Fällung. *Aromatische Nitroverbindungen* werden, wie mit Lithiumalanat, nur bis zu den Azokörpern umgesetzt. Dabei entstehen sehr intensive Färbungen; der Ansatz mit Nitrobenzol wird z. B. tief rot. Es entwickelt sich Wasserstoff, aber das Gemisch bleibt homogen.

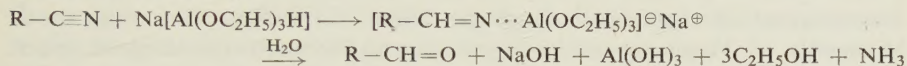
| Nitroverbindung | Lösungs-<br>mittel | Temp. | Zeit    | Reaktionsprodukt | Ausbeute |
|-----------------|--------------------|-------|---------|------------------|----------|
| Nitromethan     | THF                | 65°   | ½ Stde. | Methylamin       | 65 %     |
| 2-Nitropropan   | THF                | 65°   | 2 Std.  | 2-Amino-propan   | 72 %     |
| Nitrobenzol     | THF                | 65°   | 4 Std.  | Azobenzol        | 68 %     |

*Halogen* in organischer Bindung wird durch Wasserstoff ersetzt, jedoch nicht besonders leicht. Vom Jod zum Chlor hin erfolgt die Reduktion zunehmend schwieriger sowohl in der aliphatischen wie in der aromatischen Reihe. Die Stöchiometrie wird durch folgende Gleichung wiedergegeben:



| Halogenid     | Lösungs-<br>mittel | Temp. | Zeit     | Reaktionsprodukt | Ausbeute |
|---------------|--------------------|-------|----------|------------------|----------|
| Chlorbenzol   | THF                | 65°   | 30 Min.  | Benzol           | 0 %      |
| Brombenzol    | THF                | 65°   | 30 Min.  | Benzol           | 41 %     |
| Jodbenzol     | THF                | 65°   | 30 Min.  | Benzol           | 96 %     |
| p-Bromtoluol  | THF                | 65°   | 120 Min. | Toluol           | 30 %     |
| Äthylbromid   | THF                | 20°   | 30 Min.  | Äthan            | 16 %     |
| Äthyljodid    | THF                | 20°   | 30 Min.  | Äthan            | 38 %     |
| i-Butylbromid | THF                | 20°   | 30 Min.  | i-Butan          | 2 %      |
| Äthylbromid   | THF                | 65°   | 90 Min.  | Äthan            | 50 %     |

*Aromatische Nitrile werden von Triäthoxy-natriumaluminiumhydrid sehr selektiv zu den Aldehyden reduziert*<sup>17)</sup>. Die Durchführung dieser Reaktion war das eigentliche Ziel der Arbeit; sie soll daher eingehender besprochen werden. Die Stöchiometrie entspricht der Gleichung:



Für die angenommene Komplexbildung des Aldimin-natriums haben wir keinen direkten Beweis. Die intensiven *Farben*, die jeweils während der Reduktion auftreten, können hierfür nicht in Anspruch genommen werden, da sie auch mit Natriumhydrid allein auftreten können. So gibt Benzonitril in THF sowohl mit Natriumhydrid als auch mit dessen Aluminiumäthylat-Komplex ein Farbenspiel, das über ein helles Rotbraun im Laufe von Stunden bis zum tiefen Violett geht. Trotzdem ist das präparative Ergebnis gänzlich verschieden. Mit Natriumhydrid allein erhält man aus *Benzonitril* neben nicht umgesetztem Nitril nur rund 5% Benzaldehyd, die Hauptmenge wird auf der Iminstufe zum 2.4.6-Triphenyl-(1.3.5)-triazin (Kyaphenin) polymerisiert. Mit dem Aluminiumäthylat-Komplex des Natriumhydrids wurden *über 90% Benzaldehyd* isoliert. Es erscheint uns plausibel, das Ausbleiben der Polymerisation durch Komplexbildung auf der Iminstufe zu erklären.

Die gleiche Erscheinung machen wir im Sinne unserer Arbeitshypothese auch für den höchst wirksamen *Schutz gegen Weiterreduktion zum Amin* verantwortlich. 1 Mol Benzonitril gab z. B. bei Reduktion

mit 1.3 Mol  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{H}]$  in 2 Stdn. (20°) 92% Benzaldehyd  
mit 2.5 Mol  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{H}]$  in 15 Stdn. (20°) 68% Benzaldehyd.

Obwohl das Reduktionsmittel zur vollständigen Hydrierung ausgereicht hätte und die Reaktionszeit versiebenfacht wurde, ist der Aldehyd immer noch das Hauptprodukt. Benzylamin wurde selbst unter schärferen Bedingungen nicht isoliert, weil hier die Polymerisation leichter erfolgt als die weitere Reduktion. In anderen Fällen konnte diese aber erzwungen werden. Bereits *p*-Methoxybenzonitril gab bei 6-stdg. Kochen mit überschüssigem Reduktionsmittel in THF (65°) 10–20% *p*-Methoxybenzylamin, und in anderen Fällen, besonders in der aliphatischen Reihe, ist die Reduktion bis zum Amin in noch höherem Maße möglich. Bei allen aromatischen Nitrilen ließen sich aber Bedingungen finden, die die Aminbildung praktisch ausschließen.

Das gute Ergebnis beim Benzonitril hat uns veranlaßt, die *Darstellung weiterer aromatischer und heterocyclischer Aldehyde aus den Nitrilen* zu versuchen. Dabei sollten auch weitere Erfahrungen über die Selektivität des Reduktionsmittels gesammelt werden. Um die Bildung der Amine nicht von vorneherein auszuschließen, haben wir im allgemeinen 2 Mol Hydridkomplex auf 1 Mol Nitril angesetzt. Gelegentliche Versuche mit weniger Reduktionsmittel zeigen, daß man meist mit einem geringen Überschuß (ca. 30%) über die erforderliche Menge von 1 Mol auskommt. Recht verschie-

<sup>17)</sup> G. HESSE und R. SCHRÖDEL, Angew. Chem. 68, 438 (1956).

den sind aber die Reaktionsgeschwindigkeiten. Die Zeit- und Temperaturbedingungen sind daher in jedem Fall auszuprobieren. In dieser Hinsicht sind die Beispiele noch nicht gründlich durchgearbeitet worden, und es wird in vielen Fällen möglich sein, die Ausbeute noch zu erhöhen. Die Aldehyde wurden meist als 2,4-Dinitrophenylhydrazon quantitativ bestimmt<sup>18)</sup>, in einigen Fällen auch isoliert. Stets wurde durch Mischprobe mit Vergleichsmaterial oder durch eine Stickstoffbestimmung die Identität sichergestellt. Alle Umsetzungen wurden in THF vorgenommen.

| Nitril                           | Molverhältnis<br>Nitril/Hydrid | Temp.<br>(°C) | Zeit<br>Std. | Aldehyd                           | Aus-<br>beute<br>(%) | Dinitro-<br>phenyl-<br>hydrazon*) |
|----------------------------------|--------------------------------|---------------|--------------|-----------------------------------|----------------------|-----------------------------------|
| Benzonitril                      | 0.15/0.2                       | 20            | 2            | Benzaldehyd                       | 95                   | 239°                              |
| <i>o</i> -Tolunitril             | 0.02/0.04                      | 20            | 2            | <i>o</i> -Tolylaldehyd            | 88                   | 192°                              |
| <i>m</i> -Tolunitril             | 0.005/0.01                     | 65            | 3            | <i>m</i> -Tolylaldehyd            | 83                   | 207°                              |
| <i>p</i> -Tolunitril             | 0.004/0.008                    | 20            | 2            | <i>p</i> -Tolylaldehyd            | 88                   | 236°                              |
| 2,4,5-Trimethyl-<br>benzonitril  | 0.006/0.01                     | 20            | 2½           | 2,4,5-Trimethyl-<br>benzaldehyd   | 77                   | 218°                              |
| <i>o</i> -Hydroxybenzonitril     | 0.008/0.02                     | 20            | 2½           | Salicylaldehyd                    | 75                   | 253°                              |
| <i>p</i> -Hydroxybenzonitril     | 0.008/0.02                     | 20            | 2            | <i>p</i> -Hydroxybenzal-<br>dehyd | 70                   | 274°                              |
| <i>o</i> -Methoxybenzonitril     | 0.008/0.02                     | 20            | 3½           | <i>o</i> -Methoxybenzal-<br>dehyd | 79                   | 246°                              |
| <i>p</i> -Methoxybenzonitril     | 0.004/0.008                    | 20            | 2            | <i>p</i> -Methoxybenzaldehyd      | 84                   | 250°                              |
| <i>p</i> -Chlorbenzonitril       | 0.008/0.02                     | 20            | 2            | <i>p</i> -Chlorbenzaldehyd        | 89                   | 262—263°<br>(Zers.)               |
| α-Naphthonitril                  | 0.03/0.05                      | 20            | 2            | α-Naphthaldehyd                   | 87                   | 269°                              |
| β-Naphthonitril                  | 0.007/0.01                     | 65            | 1            | β-Naphthaldehyd                   | 76                   | 267°                              |
| 9-Cyanphenanthren                | 0.01/0.02                      | 20            | 2            | 9-Phenanthrenaldehyd              | 50                   | 272—273°                          |
| 4-Methylanthracen-<br>nitril-(1) | 0.01/0.02                      | 20            | 3            | 4-Methylanthracen-<br>aldehyd-(1) | 70                   | 287°<br>(Zers.)                   |
| <i>m</i> -Aminobenzonitril       | 0.008/0.02                     | 65            | ½            | <i>m</i> -Aminobenzaldehyd        | 77                   | 287°<br>(Zers.)                   |
| Terephthalodinitril              | 0.008/0.02                     | 20            | 1            | Terephthaldialdehyd               | 74                   | 385°<br>(Zers.)                   |
| 4,4'-Dicyandiphenyl              | 0.002/0.006                    | 20            | 2            | 4,4'-Diphenyldialdehyd            | 70                   | 345°<br>(Zers.)                   |
| 3-Cyanpyridin                    | 0.008/0.01                     | 20            | 4            | 3-Pyridinaldehyd                  | 81                   | 258°<br>(Zers.)                   |
| 4-Cyanpyridin                    | 0.008/0.02                     | 65            | ½            | 4-Pyridinaldehyd                  | 63                   | 275—276°<br>(Zers.)               |
| <i>o</i> -Phthalodinitril        | 0.008/0.02                     | —50           | ½            | <i>o</i> -Phthaldialdehyd         | 0                    | —                                 |
| <i>o</i> -Phthalodinitril        | 0.008/0.02                     | 20            | 2            | <i>o</i> -Phthaldialdehyd         | 0                    | —                                 |
| <i>o</i> -Phthalodinitril        | 0.008/0.02                     | 65            | ½            | <i>o</i> -Phthaldialdehyd         | 0                    | —                                 |
| 9-Cyanfluoren                    | 0.05/0.08                      | —50           | 2            | 9-Fluorenaldehyd                  | 0                    | —                                 |
| 9-Cyanfluoren                    | 0.05/0.08                      | 20            | 2            | 9-Fluorenaldehyd                  | 0                    | —                                 |
| 9-Cyanfluoren                    | 0.05/0.1                       | 65            | 1            | 9-Fluorenaldehyd                  | 0                    | —                                 |

\*) Alle Schmelzpunkte wurden im Kupferblock bestimmt, der auf ca. 50° unterhalb der Schmelztemperatur vorgeheizt war. Sie sind nicht korrigiert.

<sup>18)</sup> HOUBEN-WEYL-MÜLLER, *Methoden der organischen Chemie* 2, S. 457, G. Thieme, Stuttgart 1953.

Wie die Versuche zeigen, stören Alkyl-, Hydroxyl-, Methoxyl- und Amino-Gruppen sowie Chloratome am aromatischen Kern die Reaktion nicht. Dies dürfte nach den bisherigen Erfahrungen nicht nur für das Benzol gelten, sondern auch für Naphthalin, Anthracen und andere polycyclische Systeme. Die *Stellung der Substituenten zur Cyangruppe* spielt eine gewisse Rolle. Bei *o*- und *p*-Derivaten waren für optimale Ausbeuten die gleichen Versuchsbedingungen einzuhalten, dagegen erschwerte *m*-Substitution die Reduktion der Nitrilgruppe. Sowohl beim *m*-Tolunitril als auch beim *m*-Aminobenzonitril mußten höhere Temperaturen angewandt werden. *Dinitrile* mit entfernt stehenden Nitrilgruppen zeigen keinen Unterschied gegenüber den Monoverbindungen; die Reaktion setzt unter sofortiger Farbänderung und Erwärmung besonders rasch ein. *o*-Phthalodinitril reagiert sehr stürmisch auch unter den mildesten Bedingungen, gibt aber keinen Aldehyd, sondern eine Reihe von farbigen Kondensationsprodukten. Ähnlich verhält es sich gegenüber Alkalimetallen, Alkaliäthylen und Grignard-Verbindungen<sup>19)</sup>, unter deren Einwirkung es schließlich in Tetrabenzazaporphin übergeht. Eine entsprechende Reaktion dürfte auch hier eintreten.

Zur *Aufarbeitung* der Reaktionsansätze wurde in eisgekühlte verd. Schwefelsäure gegossen und die Mischung mit Äther extrahiert. Gegebenenfalls kann der Aldehyd auch mit Wasserdampf überdestilliert werden. Bei den Pyridinaldehyden muß die überschüssige Säure mit Natriumacetat abgestumpft werden.

Vom präparativen Standpunkt aus ist ein Vergleich unserer Methode mit dem Verfahren von H. STEPHEN<sup>20)</sup> erwünscht, das ebenfalls die Überführung aromatischer Nitrile in Aldehyde möglich macht. Dabei wird wasserfrei mit Zinn(II)-chlorid und Chlorwasserstoff in verschiedenen Äthern als Lösungsmittel gearbeitet.

| Nitril                               | Ausbeute nach<br>H. STEPHEN <sup>20)</sup> | Dauer der<br>Reduktion | Ausbeute mit<br>Na[Al(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> H] | Dauer der<br>Reduktion |
|--------------------------------------|--------------------------------------------|------------------------|------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| Benzonitril                          | 97%                                        | 5 Stdn.                | 95%                                                                    | 2 Stdn.                |
| <i>o</i> -Tolunitril                 | 9%                                         | 8 Tage                 | 88%                                                                    | 2 Stdn.                |
| <i>p</i> -Tolunitril                 | 77%                                        | 12 Stdn.               | 88%                                                                    | 2 Stdn.                |
| <i>p</i> -Chlorbenzonitril           | 90%                                        | —                      | 89%                                                                    | 2 Stdn.                |
| <i>p</i> -Cyanbenzoesäuremethylester | 90%                                        | 2 Tage                 | —                                                                      | —                      |
| $\alpha$ -Naphthonitril              | 7%                                         | 7 Tage                 | 87%                                                                    | 2 Stdn.                |
| $\beta$ -Naphthonitril               | 93%                                        | 12 Stdn.               | 76%                                                                    | 1 Sde.                 |
| 3-Cyanpyridin                        | 83%                                        | 6–24 Stdn.             | 83%                                                                    | 4 Stdn.                |
| 4-Cyanpyridin                        | 0                                          | —                      | 63%                                                                    | ½ Sde.                 |
| Benzylcyanid                         | 33%                                        | 18 Stdn.               | 0                                                                      | —                      |
| Capronitril                          | 0                                          | —                      | 0                                                                      | —                      |

Zugunsten des neuen Verfahrens läßt sich anführen, daß es rascher arbeitet, weniger variiert werden muß und von Konstitutionseinflüssen nicht so abhängig ist. Anderer-

<sup>19)</sup> P. A. BARRETT, R. P. LINSTAD und G. A. P. TUEY, J. chem. Soc. [London] 1939, 1809.

<sup>20)</sup> H. STEPHEN, J. chem. Soc. [London] 127, 1874 (1925); HOUBEN-WEYL-MÜLLER, *Methoden der organischen Chemie* 7/1, S. 299, G. Thieme, Stuttgart 1954.

seits ist die Methode von H. STEPHEN auch dann anwendbar, wenn Substituenten vorhanden sind, die durch das Hydrid reduziert werden würden, wie im *p*-Cyanbenzoesäuremethylester.

*Aliphatische Nitrile* reagieren mit Natriumtriäthoxy-aluminiumhydrid weniger einheitlich. Die Stufe des Imins wird leicht überschritten und als Endprodukt *Amin* erhalten. Außerdem scheint in vielen Fällen eine Metallierung der  $\alpha$ -Stellung einzutreten<sup>21)</sup>. Benzylcyanid, Malodinitril und 9-Cyanfluoren reagieren zunehmend leichter mit dem Reagenz unter Wasserstoffentwicklung; bei der Aufarbeitung erhält man durch Hydrolyse der Natriumverbindung das Cyanfluoren fast vollständig wieder zurück. Nitrile, deren Wasserstoff in  $\alpha$ -Stellung nicht besonders aktiviert ist, entwickeln langsam, aber anhaltend H<sub>2</sub>. Hier ist es gelungen, den *Aldehyd* in mäßiger Ausbeute zu erhalten — aus Propionitril zu etwa 15% der Theorie.

Orientierende Versuche haben gezeigt, daß auch *höhere Alkoholate des Aluminiums* entsprechende Komplexverbindungen geben, die zu Reduktionen verwandt werden können. Mit der Vergrößerung der Alkylreste nimmt die Aktivität langsam ab. Diese Möglichkeit zu einer sehr feinen Anpassung dürfte gegenüber den reinen Hydrid-Komplexen ein weiterer Vorteil bei selektiven Reduktionen sein.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Lösungsmittel.* — Für die Darstellung und Verwendung des Natriumtriäthoxy-aluminiumhydrids ist *absolute Trockenheit* aller benutzten Lösungsmittel sehr wichtig. Benzol und seine Homologen sowie Diäthyläther wurden über Natrium vorgetrocknet und dann über Natriumhydrid oder besser Lithiumalanat destilliert.

Das Tetrahydrofuran stand zunächst 14 Tage über Ätzkali, das dabei eine rotbraune Farbe annahm. Dann wurde filtriert und wiederholt Natrium eingepreßt, bis dieses sich nicht mehr verfärbte. Dann goß man ab, setzte vorsichtig eine kleine Menge Lithiumalanat zu und kochte unter Rückfluß. Man unterbrach mehrfach, ließ abkühlen und gab etwas frisches Hydrid zu. Nach 8–10 Stdn. wurde bis auf ca. 50ccm abdestilliert, jedoch der heiße Destillationsrückstand nicht sofort der Berührung mit Luft ausgesetzt. — Eine wirksame Vorreinigung erreicht man auch durch Filtration über aktives Aluminiumoxyd<sup>22)</sup>.

*$\alpha$ -Aluminiumäthylat.* — 120 g techn. *Aluminiumspäne* werden mit Aceton entölt. Man gießt dieses ab und wäscht das Metall wiederholt mit Wasser. Hierauf wird mit 2*n* NaOH bis zu kräftiger Wasserstoffentwicklung angeätzt und mit Wasser abgespült. Darauf läßt man eine 0.5-proz. *Sublimat*-Lösung ungefähr 2 Min. einwirken. Man spült rasch hintereinander mit Wasser, Alkohol und Äther und trocknet in einer vorgewärmten Porzellanschale möglichst schnell in einem Trockenschrank bei 100°.

Etwa 100 g des so vorbereiteten Aluminiums werden in einem Zweihalskolben (2l), der mit Tropftrichter und Rückflußkühler versehen ist, mit 600–700ccm trockenem Xylol im Ölbad auf 80–90° erhitzt. Dazu werden, anfangs langsam, 450ccm *absol. Alkohol* getropft.

<sup>21)</sup> L. M. SOFFER und M. KATZ, J. Amer. chem. Soc. **78**, 1705 (1956).

<sup>22)</sup> G. WOHLLEBEN, Angew. Chem. **67**, 741 (1955).

Springt die Reaktion nach einiger Zeit nicht an, was sich durch Ausbleiben der Dunkelfärbung und der Wasserstoffentwicklung zu erkennen gibt, so wird eine kleine Menge einer „Zündmischung“ zugegeben. Man bereitet sie wie folgt: Einige Aluminiumspäne werden im Reagenzglas mit Tetrachlorkohlenstoff versetzt und zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit wird bis auf einen kleinen Rest abgegossen. Dann setzt man einige ccm Äthanol zu und erwärmt wieder. Meist tritt dabei sofort eine sehr stürmische  $H_2$ -Entwicklung ein. Das noch reagierende Gemisch wird dem Ansatz zugegeben. Die „Zündung“ kann mehrfach wiederholt werden; meist kommt die Reaktion nach der ersten oder zweiten Zugabe in Gang.

Nun wird der Alkohol rascher eingetropft, so daß die Reaktion ohne Wärmezufuhr weitergeht. Bei zu schneller Zugabe kann sich die *Alkoholverbindung des Äthylats* in fester Form ausscheiden; in diesem Fall wird die Zufuhr kurz unterbrochen. Nach Zugabe von etwa zwei Dritteln des Alkohols wird die Heizung wieder in Gang gesetzt und das Xylol so lange im Sieden gehalten, bis die  $H_2$ -Entwicklung vollständig aufhört, was man in einem aufgesetzten Peligot-Rohr kontrolliert. Die heiße Lösung wird dann unter möglichstem Schutz vor Luftfeuchtigkeit durch ein angeheiztes Faltenfilter gegossen und das Xylol abdestilliert, zum Schluß i. Vak. bei  $140-160^\circ$ . Das abdestillierte Lösungsmittel kann für den nächsten Ansatz verwendet werden. Der heiße, leichtflüssige Rückstand wird in eine gut verschließbare Flasche umgegossen, wo er nach einigen Tagen zu einer paraffinartigen Masse erstarrt. Die durchschnittliche Ausbeute an  $\alpha$ -Aluminiumäthylat beträgt 92%, auf den Alkohol bezogen.

*Natriumtriäthoxy-aluminiumhydrid.* — a) In einen mit Stickstoff durchblasenen *Stahlautoklaven* (500ccm) werden rasch 70 g (0.43 Mol)  $\alpha$ -Aluminiumäthylat, 12 g (0.5 Mol) *Natriumhydrid*<sup>\*)</sup> und 350ccm trockenes *Tetrahydrofuran* (s. S. 32) eingebracht, worauf man, weiter unter Durchleiten von trockenem Stickstoff, den Autoklaven schließt. Das Gemisch wird bei  $75-90^\circ$  10–12 Stdn. geschüttelt oder gerührt.

Wenn der Druck über 4–5 at ansteigt, hat eine teilweise Zersetzung stattgefunden. Sie geht entweder auf Reste von Wasser oder Alkohol zurück oder rührt von katalytisch wirkenden Metallen her (Hydrierkatalysatoren), die noch im Autoklaven gewesen sein können. Solche Ansätze sind für Reduktionszwecke nicht geeignet.

Nach dem Erkalten des Autoklaven wird der Inhalt durch Stickstoff direkt in verschließbare Zentrifugengläser gepreßt<sup>23)</sup> und ungefähr 10 Min. bei 2000–3000 Umdrehungen zentrifugiert. Diese Reinigung wird sehr erleichtert, wenn man den Autoklaven vor dem Öffnen einen Tag stehen läßt, damit sich die festen Bestandteile absetzen. Die meist schwach gelb gefärbte Lösung des Hydrids wird in einem graduierten Gefäß aufbewahrt, aus dem jeweils die berechnete Menge entnommen werden kann. Ausbeute 76 g (95% d. Th., ber. nach dem Gehalt an aktivem Wasserstoff).

b) Führt man die Reaktion in einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Stickstoffeinleitungsrohr *ohne Überdruck* durch, so bleibt die Ausbeute bei gleicher Reaktionszeit geringer (70–80%).

*Analyse.* — Durch Abdampfen des Tetrahydrofurans i. Vak. unter Stickstoff erhält man ein meist etwas grau gefärbtes Material, das mit Xylol und tiefsiedendem Petroläther gewaschen

\*) Herrn Dr. H. KLOEFFER von der DEGUSSA danken wir herzlich für die Überlassung des Natriumhydrids, das nach Angabe der Firma in einer Reinheit von 90% vorlag; Verunreinigungen sind Na,  $Na_2O$  und NaOH.

<sup>23)</sup> K. ZIEGLER, H.-G. GELLERT, H. MARTIN, K. NAGEL und J. SCHNEIDER, Liebigs Ann. Chem. 589, 91 (1954).

und mit gereinigtem Stickstoff trocken geblasen wird. Darin wurde Natrium nach Zersetzen mit Wasser als NaOH titriert.

$C_6H_{16}O_3NaAl$  (186.2) Ber. Na 12.35 Gef. 12.6 12.4

Aluminium wurde in einer anderen Probe mit 8-Hydroxychinolin gefällt und gewogen.

Ber. Al 14.48 Gef. 14.8

Zur Bestimmung des aktiven Wasserstoffs diente die Methode von K. ZIEGLER<sup>23)</sup>, bei der eine eingewogene Probe mit Butanol zersetzt und der gebildete Wasserstoff in einer Gasbürette gemessen wird.

Ber. H 0.54 Gef. 0.53 0.52

Auf entsprechende Weise wurde auch das Atomverhältnis Na:Al:H in der Lösung bestimmt, indem gleiche Proben auf je eines der 3 Elemente analysiert wurden.

Na:Al:H Ber. 1:1.17:0.044 Gef. 1:1.29:0.039

Die stets etwas zu hohen Natrium- und Aluminiumwerte deuten auf Verunreinigung mit NaOH,  $Al(OC_2H_5)_3$  und  $Na[Al(OC_2H_5)_4]$  hin, die aber die präparative Verwendung nicht stören, solange sie geringfügig bleiben.

Überschüssiges Reduktionsmittel erkennt man mit dem GILMAN-SCHULZE-Test<sup>13)</sup>. Dazu wird 1 Tropfen aus dem Ansatz mit 10 Tropfen einer 1-proz. Lösung von MICHLERS Keton in thiophenfreiem Benzol vermischt; nach 30 Sekunden gibt man 1 ccm Wasser und 8 Tropfen einer 0.2-proz. Jodlösung in Eisessig zu. Eine Blau- oder Violettfärbung der unteren Schicht zeigt an, daß noch Natriumtriäthoxy-aluminiumhydrid vorhanden war.

### Anwendungsbeispiele

**Benzhydrol.** — In einem Rundkolben (200 ccm) mit Rückflußkühler und Tropftrichter wird eine Lösung von 3.7 g (0.02 Mol) Natriumtriäthoxy-aluminiumhydrid in 50 ccm Äther unter Feuchtigkeitsausschluß zum Sieden erhitzt. Dazu tropft man langsam 3.0 g (0.016 Mol) *Benzophenon* in absol. Äther. Man hält 4 Stdn. im Sieden, zweckmäßig unter reinem Stickstoff. Dann wird in eisgekühlte verd. Schwefelsäure eingegossen. Man trennt die Ätherschicht ab, schüttelt die wäßrige Lösung noch 2 mal mit Äther aus und trocknet die vereinigten Ätherauszüge mit  $Na_2SO_4$ . Beim Eindampfen hinterbleibt ein gelblicher Rückstand, der langsam durchkristallisiert. Nach dem Abpressen auf Ton haben die farblosen Kristalle (2.3 g = 78% d. Th.) den richtigen Schmp. und Misch-Schmp. von 68—69°.

**Benzylalkohol.** In der gleichen Anordnung wie oben werden 80 ccm einer Lösung von 9.2 g (0.05 Mol) Natriumtriäthoxy-aluminiumhydrid in Tetrahydrofuran zum Sieden erhitzt und 3.0 g (0.021 Mol) *Benzoylchlorid* eingetropft. Nach 4 Stdn. wird der dicke weiße Niederschlag von Natriumchlorid abzentrifugiert; die Titration von Chlor-Ion zeigte 87% Umsatz an. Der Benzylalkohol wurde als Phenylurethan (Schmp. 77°) identifiziert.

**1-Oktadecylalkohol.** In einem Rundkolben (500 ccm) mit aufgesetztem Trockenrohr werden 250 ccm einer Lösung von 28 g (0.15 Mol) Natriumtriäthoxy-aluminiumhydrid in Tetrahydrofuran mit 15 g (0.05 Mol) *Stearinsäureäthylester* etwa 4 Stdn. bei 30° gehalten. Dann wird mit verd. Schwefelsäure zersetzt und ausgeäthert. Die getrocknete Ätherlösung hinterläßt einen festen Rückstand (Schmp. 56°), der nach Umkristallisieren aus Aceton 13.6 g (91% d. Th.) reinen Oktadecylalkohol gibt. Schmp. 58—59°.

*Azobenzol.* — In einem Rundkolben (500ccm) mit Rückflußkühler und Trockenrohr werden 3.0 g (0.024 Mol) *Nitrobenzol* und 23 g Natriumtriäthoxy-aluminiumhydrid in Tetrahydrofuran (0.12 Mol) 4 Stdn. zum Sieden erhitzt. Danach wird die tiefrote Lösung mit kalter verd. Schwefelsäure zersetzt und mit Wasserdampf destilliert. Es wurden 0.5 g Nitrobenzol und 1.5 g (68% d. Th.) Azobenzol isoliert, die im Kühler auskristallisiert waren.

*p-Tolylaldehyd.* — 5 g (0.042 Mol) *p-Tolunitril* werden in einem Rundkolben (100ccm), aus dem die Luft durch Stickstoff verdrängt wurde, mit 50ccm einer Tetrahydrofuranlösung von 13 g (0.07 Mol)  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{H}]$  versetzt, worauf man den Kolben mit einem Trockenrohr verschließt. Der Inhalt erwärmt sich auf ca. 40° und nimmt eine schmutzig braungelbe Farbe an. Nach 2 Stdn. wird in eiskalte verd. Schwefelsäure eingegossen und mit Äther erschöpfend extrahiert. Man wäscht, trocknet mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und fraktioniert den Rückstand der Ätherlösung zweimal. Bei 200–202° erhält man 3.7 g (72.5% d. Th.) farblosen Aldehyd. — An der Luft oxydiert er zu *p*-Methylbenzoesäure, Schmp. 176° (aus Methanol).

*p-Chlorbenzaldehyd.* — 5 g (0.037 Mol) *p-Chlorbenzonitril* werden in einem Rundkolben (100ccm), der mit Rückflußkühler, Trockenrohr und Gaseinleitungsrohr versehen ist, mit 45ccm einer Lösung von 14 g (0.075 Mol) Natriumtriäthoxy-aluminiumhydrid in Tetrahydrofuran versetzt. Der Ansatz erwärmt sich und nimmt sofort eine tiefrote Farbe an. Unter Durchleiten von reinem Stickstoff erhitzt man ca. 45 Min. zum Sieden, kühlt dann ab und gießt in eiskalte, verd. Schwefelsäure. Der Bodensatz wird abfiltriert und 2mal mit Methanol ausgekocht. Die Auszüge werden mit dem Filtrat vereinigt und i. Vak. von den organischen Lösungsmitteln befreit. Durch Ausäthern erhält man ein gelbes Öl, das bald erstarrt und 2mal aus wäbrigem Methanol umkristallisiert wird. Ausbeute 3.4 g (66% d. Th.) *p*-Chlorbenzaldehyd vom Schmp. 45–46°.

---



## Lebenslauf

Am 7. April 1929 wurde ich, Rudolf Schrödel, als Sohn des Volksschullehrers Georg Schrödel und seiner Ehefrau Kunigunde, geb. Kimmerling, in Hüttenbach, Kreis Lauf, geboren. Von 1935—1939 besuchte ich die Volksschule in Fürth / Bay. und trat 1939 in die dortige Oberrealschule für Jungen ein. An dieser Schule legte ich im Juni 1947 meine Reifeprüfung ab. Nach zweisemestrigem Studium der Chemie im Ss. 1948 und Ws. 1948 / 49 an der Phil. Theol. Hochschule Bamberg wechselte ich im folgenden Semester an die Universität Erlangen über. Dort legte ich im Juli 1952 die Diplomchemikervorprüfung und im Mai 1954 die Diplomchemikerhauptprüfung ab. Von Mai 1954 bis August 1956 befaßte ich mich mit der Durchführung dieser Arbeit unter der Leitung von Herrn Professor Dr. G. Hesse, bei dem ich seit Oktober 1955 als Vorlesungsassistent tätig bin.

